

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. August 2003 (21.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/068486 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B29C 59/02**,
71/00, C08J 5/12

Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). OLES, Markus
[DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00201

(74) **Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT
FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH;**
Intellectual Property Management, PATENTE-MARKEN,
Bau 1042 - PB 15, 45764 Marl (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
11. Januar 2003 (11.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 05 783.4 13. Februar 2002 (13.02.2002) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECH-
NOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE];**
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): NUN, Edwin [DE/DE];**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** SHAPED BODIES WITH SELF-CLEANING PROPERTIES AND METHOD FOR THE PRODUCTION OF SUCH SHAPED BODIES

(54) **Bezeichnung:** FORMKÖRPER MIT SELBSTREINIGENDEN EIGENSCHAFTEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG SOLCHER FORMKÖRPER

(57) **Abstract:** The invention relates to shaped bodies with plastic surfaces having self-cleaning properties and a method for producing such shaped bodies. Self-cleaning surfaces and the advantages thereof are generally known. There are several methods for obtaining such surfaces, two of which have become common practice. One of said two methods is based on fixing particles to surfaces, the particles creating elevations by means of which the self-cleaning effect is created. According to the inventive method, said surfaces are created by making plastic surfaces swell by means of a swelling means containing suitable particles in a suspension. The particles are then embedded in the swollen surfaces. Upon removing the swelling means, the particles are firmly anchored on the plastic surface. Molded bodies that are produced according to the inventive method have the advantage that they can be produced in a conventional manner and can later be enhanced with self-cleaning properties, regardless of their shape. The inventive shaped bodies can be drinking cups, barrels, storage containers, storage canisters, and splash guard devices, or textile fabrics and woven textiles.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Formkörper mit Oberflächen aus Kunststoff die selbstreinigende Eigenschaften aufweisen, und ein Verfahren zur Herstellung solcher Formkörper. Selbstreinigende Oberflächen und deren Vorteile sind allgemein bekannt. Mittlerweile gibt es verschiedene Verfahren an solche Oberflächen zu gelangen. Zwei Hauptverfahren haben sich durchgesetzt, wobei ein Verfahren auf der Fixierung von Partikeln auf Oberflächen basiert, wobei die Partikel Erhebungen erzeugen, durch die der Selbstreinigungseffekt erzeugt wird. Die hier vorgestellte Erfindung erzeugt diese Oberflächen dadurch, dass Kunststoffoberflächen durch ein Quellmittel, welches geeignete Partikel suspendiert enthält, zum Quellen gebracht werden, in die gequollenen Oberflächen die Partikel eingelagert werden, und nach dem Entfernen des Quellmittels die Partikel in der Kunststoffoberfläche fest verankert sind. Auf diese Weise hergestellte Formkörper haben den Vorteil, dass sie auf normaler Weise hergestellt werden können und nachträglich, unabhängig von der Form mit selbstreinigenden Eigenschaften ausgerüstet werden können. Erfindungsgemäße Formkörper können z. B. Trinkbecher, Fässer, Vorratsgefäße und Lagergebinde, Spritzschutzvorrichtungen oder aber textile Flächengebilde und Gewebe des textilen Bauens sein.

WO 03/068486 A1



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Formkörper mit selbstreinigenden Eigenschaften und Verfahren zur Herstellung solcher Formkörper

Die Erfindung betrifft Formkörper mit Oberflächen aus Kunststoff die selbstreinigende
5 Eigenschaften aufweisen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Aus der Oberflächentechnik sind verschiedene Verfahren zur Behandlung von Oberflächen
bekannt, die diese Oberflächen schmutz- und wasserabweisend ausrüsten. So ist z. B. bekannt,
dass zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche die Oberfläche neben einer
10 sehr hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen muss. Eine geeignete
Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen
bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche
reinigen (WO 96/04123; US 3 354 022).

15 Stand der Technik bezüglich dieser Oberflächen ist gemäß EP 0 933 388, dass für solche
selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von
weniger als 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der
Quotient von mittlerer Höhe zur mittleren Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in
der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben wachsartigen
20 Material gebildete Oberfläche der Pflanze weist Erhebungen auf, die bis zu einigen μm
voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit diesen Spitzen in
Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach
beschrieben.

25 CH-PS-268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin,
Talkum, Ton oder Silicagel strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch
Öle und Harze auf Basis von Organosiliziumverbindungen auf der Oberfläche fixiert (Beispiele
1 bis 6).

30 EP 0 909 747 lehrt ein Verfahren zur Erzeugung einer selbstreinigenden Oberfläche. Die
Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200 μm auf. Hergestellt
wird eine derartige Oberfläche durch Aufbringen einer Dispersion von Pulverpartikeln und

einem inerten Material in einer Siloxan-Lösung und anschließendem Aushärten. Die strukturbildenden Partikel werden also durch ein Hilfsmedium am Substrat fixiert.

- WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200 µm und eine Höhe der Erhebung im Bereich 0,1 bis 100 µm. Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobiertem Material bestehen. Ein Quellen der Teilchen aus der Trägermatrix muss verhindert werden. WO 00/58410 beschreibt die Strukturen und beansprucht die Ausbildung selbiger durch Aufsprühen von hydrophoben Alkoholen, wie Nonacosan-10-ol oder Alkandiolen, wie Nonacosan-5,10-diol. Nachteilig hieran ist die mangelhafte Stabilität der selbstreinigenden Oberflächen, da Detergenzien zur Auflösung der Struktur führen.
- Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von hydrophoben Oberflächen ist bekannt. Eine Weiterentwicklung dieser Oberflächen besteht darin, die Oberflächen im µm-Bereich bis nm-Bereich zu strukturieren. US PS 5,599,489 offenbart ein Verfahren, bei dem eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann. Ein anderes Verfahren beschreibt H. Saito et al. in "Surface Coatings International", 4, 1997, S.168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung dargestellt wurde.
- In JP 11171592 wird ein wasserabweisendes Produkt und dessen Herstellung beschrieben, wobei die schmutzabweisende Oberfläche dadurch hergestellt wird, dass ein Film auf die zu behandelnde Oberfläche aufgetragen wird, der feine Partikel aus Metalloxid und das Hydrolysat eines Metallalkoxids bzw. eines Metallchelates aufweist. Zur Verfestigung dieses Films muss das Substrat, auf welches der Film aufgebracht wurde, bei Temperaturen oberhalb von 400 °C gesintert werden. Dieses Verfahren ist deshalb nur für Substrate einsetzbar, welche auch Temperaturen oberhalb von 400 °C aushalten können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen bereitzustellen, bei denen das Material, welches mit den selbstreinigenden Eigenschaften ausgerüstet wird, nur geringen chemischen und/oder physikalischen Belastungen ausgesetzt werden muss.

5

Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Kunststoffoberfläche, die mit einem Quellmittel behandelt wurde, wobei das Quellmittel Partikel ungelöst enthält, nach dem Entfernen des Quellmittels selbstreinigende Eigenschaften aufweist, da zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche fest verbunden werden und so Erhebungen gebildet werden, die der Kunststoffoberfläche selbstreinigende Eigenschaften verleihen.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Formkörper mit Oberflächen aus Kunststoff die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweisen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die Erhebungen durch fest mit der Kunststoffoberfläche verbundene Partikel gebildet werden.

15

Ebenfalls ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern mit Oberflächen die ganz oder teilweise Erhebungen aufweisen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Oberfläche der Formkörper, die von einem Quellmittel angequollen wird, mit diesem Quellmittel behandelt wird, wobei das Quellmittel Partikel ungelöst enthält, und nach dem Entfernen des Quellmittels und Trocknung, zumindest ein Teil der Partikel, welche die Erhebungen bilden, mit der Oberfläche der Formkörper fest verbunden werden.

20

Die hier vorgestellte Erfindung erzeugt diese Oberflächen dadurch, dass Kunststoff-oberflächen durch ein Quellmittel, welches geeignete Partikel suspendiert enthält, zum Quellen gebracht werden, in die gequollenen Oberflächen die Partikel eingelagert werden, und nach dem Entfernen des Quellmittels die Partikel in der Kunststoffoberfläche fest verankert sind. Auf diese Weise hergestellte Formkörper haben den Vorteil, dass sie auf normaler Weise hergestellt werden können und nachträglich, unabhängig von der Form mit selbstreinigenden Eigenschaften ausgerüstet werden können.

25

30

Die erfindungsgemäßen Formkörper haben den Vorteil, dass die strukturbildenden Partikel

nicht von einem Trägermaterial fixiert werden, und damit eine unnötig hohe Zahl der Materialkombinationen vermieden wird.

5 Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind selbstreinigende Oberflächen zugänglich, die Partikel mit einer zerklüfteten Struktur aufweisen, ohne dass eine zusätzliche Prägeschicht auf die Formkörper aufgebracht muss.

10 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass kratzempfindliche Oberflächen nicht durch das mechanische Aufbringen einer Trägerschicht und/oder von Partikeln beschädigt werden.

Ganz besonders vorteilhaft erweist sich der Umstand, dass beliebige Geometrien der Formkörper selbstreinigend ausgerüstet werden können. Sogar innere Oberflächen werden erfasst, so lange sie der Suspension aus Quellungsmittel und Partikeln zugänglich sind.

15 Hauptunterschied zu dem Aufbringen von Partikeln durch eine Suspension selbiger in Lösemitteln ist das tiefere und festere Verankern der Strukturbildner in der gequollenen Polymermatrix. Die Quellung ist reversibel, d. h. die Geometrie der Formkörper bleibt nach dem Einbringen der Strukturbildner, die zur Erzeugung der selbstreinigenden Oberfläche
20 notwendig sind, und dem Trocknen erhalten. Dies ist auch ein entscheidender Vorteil gegenüber dem Anlösen, da beim Anlösen die Geometrie des Formkörpers zumindest teilweise verloren geht.

Nachfolgend erfolgt eine Erläuterung darüber, was im Sinne der vorliegenden Erfindung unter
25 Quellung verstanden werden soll. Quellung ist in der Hauptsache nur bei vernetzten Polymeren zu beobachten. Bringt man ein chemisch vernetztes Makromolekül in verschiedene Lösemittel, quillt es, abhängig von der Güte des Lösemittels, bis zum Gleichgewicht unterschiedlich stark auf. Das Gleichgewicht entspricht dem Grenzwert der Quellung und ist erreicht, wenn die Lösungskräfte, die versuchen das Polymere vollständig aufzulösen, mit den elastischen
30 Rückstellkräften der chemischen Vernetzung sich die Waage halten. $\Delta G = \Delta G_{\text{mix}} + \Delta G_{\text{el}} = 0$, wobei ΔG_{mix} die Gibbs Mischungsenergie und ΔG_{el} die Gibbs-Energie der Elastizität ist.

Das Quellen von Nichtvernetzten Polymeren wird gelegentlich ebenfalls beschrieben, aber

nicht als Funktion einer Lösemittelgüte, die durch Löslichkeitsparameter definiert werden kann (Hans-Georg Elias, Makromoleküle, Hüthig & Wepf Verlag Basel – Heidelberg – New York, 1981). Batzer beschreibt in Polymere Werkstoffe, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York, 1984, das Quellen als eine Möglichkeit der Thermofixierung, die ein ungünstiges Knitterverhalten von Fasern durch die Behandlung mit Quellmitteln, z. B. Wasserdampf von 100 – 135 °C, verbessert.

Die Erfindung wird nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne auf diese Ausführungsformen beschränkt zu sein.

Die erfindungsgemäßen Formkörper mit Oberflächen aus Kunststoff die zumindest teilweise selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweisen, zeichnen sich dadurch aus, dass die Erhebungen durch fest mit der Kunststoffoberfläche verbundene Partikel gebildet werden. Die Partikel sind dabei direkt in die Kunststoffoberfläche eingebunden und nicht über Trägersysteme oder ähnliches angebunden. Durch die zumindest teilweise vorhandenen Erhebungen auf der Oberfläche der Formkörper wird sichergestellt, dass diese Oberflächenbereiche nur schwer benetzbar sind.

Die Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen vorzugsweise Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 25 µm und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 25 µm, vorzugsweise mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 25 µm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 25 µm und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 4 µm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 4 µm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Oberflächen Erhebungen mit einer mittleren Höhe 0,25 bis 1 µm und einem mittleren Abstand von 0,25 bis 1 µm auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellte die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar.

Die Benetzung von Festkörpern lässt sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit

der Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des Randwinkel an Fasern erfolgt in der Regel nach der Wilhelmy Methode. Dabei wird der Faden von einer Flüssigkeit benetzt und die Kraft, mit der die Faser aufgrund der Oberflächenspannung in die Flüssigkeit gezogen wird, gemessen. Je höher der Randwinkel ist, um so schlechter kann die Oberfläche benetzt werden. Das Aspektverhältnis ist definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur der Oberfläche.

Die erfindungsgemäßen Oberflächen mit selbstreinigenden und wasserabweisenden Eigenschaften weisen ein hohes Aspektverhältnis der Erhebungen auf. Vorzugsweise weisen die Erhebungen der erfindungsgemäßen Oberflächen ein Aspektverhältnis von 0,5 bis 20 auf, vorzugsweise von 1 bis 10 auf. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als Verhältnis von mittlerer Höhe zu mittlerer Breite der Erhebungen.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Oberflächen der Formkörper die Erhebungen auf einer Überstruktur mit einer mittleren Höhe von 10 µm bis 1 mm und einem mittleren Abstand von 10 µm bis 1mm aufgebracht aufweisen.

Die Formkörper können die Erhebungen auf allen Oberflächen oder nur auf bestimmten Oberflächen aufweisen. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Formkörper die Erhebungen auf den inneren Oberflächen und/oder auf den äußeren Oberflächen auf.

Die Formkörper weisen als Material für die Kunststoffoberfläche vorzugsweise ein Material, ausgewählt aus Poly(trifluorethylen), Poly(vinylidenfluorid), Poly(chlortrifluorethylen), Poly(hexafluorpropylen), Poly(perfluorpropylenoxid), Poly(fluoralkylacrylat), Poly(fluoralkylmethacrylat), Poly(vinylperfluoralkylether) oder andere Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten), Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Alkenen, cyclischen Alkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten und Polynorbornen als Homo- oder Copolymer oder Gemische auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Formkörper als Material für die Oberfläche Poly(ethylen), Poly(propylen) oder Poly(vinylidenfluorid) auf.

Die Formkörper können sowohl als Massivpolymer- oder auch als Polymerhohlkörper vorliegen. Ebenso können die Formkörper solche sein, die aus von mit Kunststoff ummantelten metallenen- oder hölzernen Formkörpern aller Art gebildet werden.

- 5 Die mit der Oberfläche fest verbundenen Partikel, die die Erhebungen auf der Oberfläche der Formkörper bilden, sind vorzugsweise ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, ganz besonders bevorzugt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmigen Polymeren.

10

Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm aufweisen. Es können auch Partikel mit Durchmessern von kleiner als 500 nm eingesetzt werden. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder

- 15 Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 µm zusammenlagern.

Als Partikel, welche die Erhebungen der strukturierten Oberfläche bilden, werden vorzugsweise solche eingesetzt, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen. Ebenso vorteilhaft kann es sein, wenn die Partikel hydrophobe

- 20 Eigenschaften aufweisen.

Bevorzugt werden als Partikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pygener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmigen Polymeren aufweisen.

- 25

Vorzugsweise weisen die Partikel hydrophobe Eigenschaften auf, wobei die hydrophoben Eigenschaften auf die Materialeigenschaften der an den Oberflächen der Partikel vorhandenen Materialien selbst zurückgehen können oder aber durch eine Behandlung der Partikel mit einer geeigneten Verbindung erhalten werden kann. Die Partikel können vor oder nach dem Verbinden mit der Oberfläche mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

- 30

Zur Hydrophobierung der Partikel vor oder nach dem Verbinden mit der Oberfläche können diese mit einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelt werden.

- 5 Im Folgenden werden die ganz bevorzugt eingesetzten Partikel näher erläutert. Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Silikate sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder pyrogene Silikate, Aerosile oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikelsysteme eignen sich im Besonderen
- 10 hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise das PTFE. Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob
- 15 die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert werden. Beispiele für durch eine Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließende Temperung hydrophobierbare Partikel sind z. B. Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20.
- 20 Die Partikel, die mit der Oberfläche fest verbunden sind, sind vorzugsweise mit zumindest 5 bis 90 %, besonders bevorzugt mit 10 bis 30, 31 bis 60 oder 61 bis 90 % und ganz besonders bevorzugt mit 10 bis 25 % ihrer Oberfläche mit der Oberfläche der Formkörper verbunden. Auf diese Weise wird erreicht, dass die fest verbundenen Partikel sehr haltbar mit der Oberfläche des Formkörpers verbunden sind.
- 25 Die erfindungsgemäßen Formkörper werden vorzugsweise gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Formkörper mit Oberflächen, die ganz oder teilweise Erhebungen aufweisen, hergestellt, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Oberfläche der Formkörper, die von einem Quellmittel angequollen wird, mit diesem Quellmittel
- 30 behandelt wird, wobei das Quellmittel Partikel ungelöst enthält, und nach dem Entfernen des Quellmittels, zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche der Formkörper fest verbunden werden. Die Partikel liegen im Quellmittel vorzugsweise dispergiert oder suspendiert vor.

Die (Kunststoff-)Oberfläche welche von einem Quellmittel angequollen wird, weist vorzugsweise Polymere auf der Basis von Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Alkenen, cyclischen Alkenen, Polyacrylnitril oder
5 Polyalkylenterephthalaten sowie deren Gemische oder Copolymere, auf.

Die Oberfläche der Formkörper aus den genannten Polymeren kann inhärent vorhanden sein, wenn der Formkörper ganz aus diesem Material gefertigt wurde. Die Polymeren können aber auch als Beschichtung auf andere Materialien aufgebracht werden. So können z. B. auch
10 Formkörper aus Glas oder Metall mit einer ganz oder teilweise mit einer Oberfläche aus einem der genannten Polymere ausgerüstet werden, z. B. durch Tauchen in eine Polymerschmelze und anschließendes Erstarren der Schmelze oder durch Aufbringen eines reaktiven Polymerklebers und Verfestigen des Klebers auf dem Formkörper.

15 Geeignete Quellmittel lösen eine Polymeroberfläche nicht auf. Vielmehr wird durch Einlagerung von Lösemittelmolekülen die Oberfläche im strengen Sinne undefiniert, sie weicht auf. Dies ermöglicht, dass außer den Lösemittelmolekülen noch Partikel, wie sie in dieser Anmeldung beansprucht werden, ebenfalls, zumindest teilweise, in die Oberfläche eindringen können. Als Quellmittel sind deshalb Verbindungen einzusetzen, die schlechte Lösemittel in
20 Bezug auf den zu behandelnden Kunststoff sind, damit diese zum Lösen deutlich mehr Zeit benötigen als gute Lösemittel, aber auch Lösemittel, deren Lösepotential durch die Zugabe von Nichtlösemittel herabgesetzt wurde. Auf diese Weise wird erreicht, dass makroskopisch nur ein Quellen der obersten Polymerschichten stattfindet. Außerdem wird auf diese Weise erreicht, dass ein ganz oder teilweises Ablösen der Kunststoff- bzw. Polymeroberfläche vermieden wird.

25 Es gibt Polymere, wie z. B. Hochdruckpolyethylen (LDPE) oder Polypropylen (PP), die bei Raumtemperatur in keinem Lösemittel löslich sind. Diese teilkristallinen Polyolefine lassen sich erst nach völligem Aufschmelzen der kristallinen Bereiche lösen. Dies erfolgt bei Gegenwart guter Lösemittel oft bei Temperaturen weit unterhalb des Kristallit-schmelzpunktes,
30 der bei Abwesenheit des Lösemittels beobachtet wird. Gute Lösemittel, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe wie p-Xylol oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Decalin lösen LDPE erst bei Temperaturen oberhalb von 70 °C vollständig. High-Density-Polyethylen

(HDPE) löst sich in p-Xylol vollständig erst oberhalb von 100 °C. Bei tieferen Temperaturen erfolgt nur begrenzte Quellung, die mit steigender Güte des Lösemittels und mit abnehmendem Kristallisationsgrad zunimmt. Hierauf beruht, bei moderaten Temperaturen, die gute Chemikalienbeständigkeit dieser genannten Polyolefine gegenüber den meisten nicht oxydierend wirkenden Agentien bzw. Lösemitteln.

Geeignete Quellmittel sind, wenn nicht eine Voraussetzung wie Teilkristallinität gegeben ist, durch Verschlechterung der Lösemittelgüte zu erhalten. Beispielsweise ist Polymethylmethacrylat in Toluol, nicht jedoch in Ethanol, Cyclohexan oder Wasser löslich. Fügt man dem Lösemittel Toluol Cyclohexan zu, kann erreicht werden, dass die Geschwindigkeit des Lösens zunehmend verlangsamt wird und das Lösen, ab einer bestimmten Menge Cyclohexan im Toluol, unterbleibt. Es findet Quellung statt.

Ein anderer Weg, geeignete Quellmittel zu erhalten, kann darin bestehen, Nichtlösemittel zu mischen. So ist beispielsweise ataktisches Polystyrol weder in Aceton noch in Cyclohexan löslich. Mischt man aber diese beiden Nichtlösemittel, so kommt man schnell zu Mischungsverhältnissen, bei denen Polystyrol quillt. Es sind sogar Mischungsbereiche zugänglich, in denen ataktisches Polystyrol gelöst wird.

Nach Beendigung des Quellprozesses oder des Quellvorganges und anschließender Trocknung sind die Partikel, die die Oberflächenstrukturen aus Erhebungen bilden, fest in die dem Quellmittel zugänglichen oberen Polymerschichten eingelagert. Durch das anschließende Entfernen des Quellmittels wird der Prozess des Quellens rückgängig gemacht und die Partikel sind in der Kunststoffoberfläche fest verankert. Das Quellen der Oberflächen ist folglich ein unabdingbares Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Formkörpern mit trägerschichtfreien selbstreinigenden Oberflächen.

Als Quellmittel kann zumindest eine als Quellmittel für die entsprechende Oberfläche geeignete Verbindung ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder Mischungen davon eingesetzt werden. Vorzugsweise kann als Quellmittel zumindest eine als Quellmittel für die

entsprechende Oberfläche geeignete Verbindung ausgewählt aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Phenol, Kresol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Dioxolan, Tetrahydrofuran, Mono-ethylenglykolether, Diethylenglykolether, Triethylenglykolether, Polyethylenglykolether, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Butylacetat, Iso-Amylacetat, Ethylhexylacetat, Glykolester, Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolacton, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Nitrobenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chlor-phenol, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Benzine, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, Tetralin, Terpene, Benzol, Toluol oder Xylol oder Mischungen davon eingesetzt werden.

Für amorphe Polymere kann ein Quellmittel anhand der Löslichkeitsparameter für das Polymere und den Löslichkeitsparametern der Lösemittel abgeschätzt werden. In dem oben angegebenen Buch von Hans-Georg Elias (1981) sind Löslichkeitsparameter tabelliert. Eine Abschätzungshilfe für das Lösen ist gegeben. Im Grenzbereich zwischen Lösen und Nichtlösen ist die Quellung angesiedelt. Um Quellmittel für kristalline oder teilkristalline Polymere bei Temperaturen unterhalb des Kristallitschmelzpunktes zu ermitteln, kann das Konzept der Löslichkeitsparameter nicht angewandt werden. Hier können einfache Experimente, die sowohl auf der Lösemittelgüte als auch auf dem Temperatureinfluss basieren zur Bestimmung des Quellmittels dienen.

Die nachfolgende Tabelle gibt beispielhaft einige Quellmittel-Polymer-Kombinationen an, die geeignet sind gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt zu werden. Dem Fachmann ergeben sich leicht weitere Kombinationen.

Quellmittel	Polymer
Tetrahydrofuran : Ethanol 60 : 40 (Gew.-%)	Polystyrol
Decalin : N-Methylpyrrolidon 90 : 10 (Gew.-%)	Polyethylen
Decalin : Cyclohexanon 50 : 50 (Gew.-%)	Polyethylen
Decalin : Cyclohexanon 50 : 50 (Gew.-%)	Polypropylen
Decalin : Tetrahydrofuran 50 : 50 (Gew.-%)	Polypropylen

Decalin : N-Methylpyrrolidon 90 : 10 (Gew.-%)	Polypropylen
Cyclohexanon : Ethanol 20 : 80 (Gew.-%)	Polyvinylchlorid
Cyclohexanon : Tetrahydrofuran 20 : 80 (Gew.-%)	Polyvinylchlorid

Durch einfaches Testen ergeben sich dem Fachmann die geeigneten Quellmittel in Abhängigkeit des verwendeten Polymermaterials.

- 5 Es kann vorteilhaft sein, wenn das Quellmittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf die Oberfläche eine Temperatur von - 30 °C bis 300 °C, bevorzugt 15 bis 100 °C und ganz besonders bevorzugt von 25 bis 49 °C, von 50 bis 85 °C oder von 86 bis 100 °C aufweist.
- 10 Als Partikel sind im Quellmittel vorzugsweise solche enthalten, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren aufweisen. Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm aufweisen. Es können auch Partikel mit Durchmessern
- 15 von kleiner als 500 nm eingesetzt werden. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 µm zusammenlagern.

Bevorzugt werden als Partikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur

- 20 im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmigen Polymeren aufweisen.

- 25 Vorzugsweise weisen die Partikel hydrophobe Eigenschaften auf, wobei die hydrophoben Eigenschaften auf die Materialeigenschaften der an den Oberflächen der Partikel vorhandenen Materialien selbst zurückgehen können oder aber durch eine Behandlung der Partikel mit einer geeigneten Verbindung erhalten werden kann. Die Partikel können vor oder nach dem Verbinden mit der Oberfläche mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

Zur Hydrophobierung der Partikel vor oder nach dem Verbinden mit der Oberfläche können diese mit einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelt werden.

- 5 Im Folgenden werden die bevorzugt eingesetzten Partikel näher erläutert. Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Silikate sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder pyrogene Silikate, Aerosile oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikelsysteme eignen sich im Besonderen
- 10 hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise das PTFE. Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob
- 15 die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert werden. Beispiele für durch eine Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließende Temperung hydrophobierbare Partikel sind z. B. Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminium-oxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20.
- 20 Die erfindungsgemäße Behandlung der Oberflächen der Formkörper erfolgt vorzugsweise durch Eintauchen der Formkörper in das Quellmittel, welches die Partikel aufweist. Je nach Form des Formkörpers kann das die Partikel aufweisende Quellmittel auch in Hohlräume des Formkörpers eingefüllt werden und durch Schwenken des Formkörpers in diesem Hohlraum gleichmäßig verteilt werden. Die Dauer des Eintauchens der Formkörper bzw. des Einwirkens
- 25 des Quellmittels auf die Oberfläche des Formkörpers ist von der Quellgeschwindigkeit des Polymers in dem Quellmittel abhängig, beträgt aber vorzugsweise weniger als 5 Minuten, vorzugsweise von 1 Sekunde bis 5 Minuten, besonders bevorzugt von 1 bis 20 Sekunden, von 20 Sekunden bis 1,5 Minuten oder von 1,5 bis 2 Minuten. Ganz besonders bevorzugt beträgt das Eintauchen der Formkörper in das Quellmittel von 5 bis 15 Sekunden. Nach dem
- 30 Eintauchen der Formkörper in das Quellmittel werden diese aus dem Quellmittel entfernt und getrocknet. Das Trocknen kann langsam an der Luft erfolgen. Das Trocknen kann aber auch durch eine thermische Behandlung bei 30 bis 70 °C, vorzugsweise bei 40 bis 60 °C erfolgen.

Es sind auch andere Verfahren zum Aufbringen des Quellmittels geeignet, insbesondere z. B. Aufsprühen, Aufstreichen oder Aufrakeln.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können z. B. Trinkgefäße, Fässer, Vorratsgefäße, Lagergebinde, Spritzschutzvorrichtungen aber auch textile Flächegebilde und Gewebe des textilen Bauens sein. Ein weiterer Teilaspekt der vorliegenden Erfindung sind deshalb Textilien, wie z. B. Gewebe, Gewirke, Filze oder Vliese und Gefäße, die sich dadurch auszeichnen, dass sie mit einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand des nachfolgenden Beispiels beschrieben, ohne dass die Erfindung auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt sein soll.

Beispiel:

Eine 1%-ige Suspension von Aerosil R 8200 wird in Tetrahydrofuran : Ethanol 60 : 40 hergestellt. In diese wird für 5 Sekunden eine Platte aus Polystyrol getaucht. Nach dem Trocknen wurde der Abrollwinkel für einen Wassertropfen dadurch bestimmt, dass ein Tropfen auf die Platte aufgebracht wurde und durch immer stärkeres Schrägstellen der Platte der Winkel bestimmt wurde, bei welchem der Tropfen von der Platte abrollt. Es ergab sich für einen 40 µl großen Wassertropfen ein Abrollwinkel von 14,2 °.

Vergleichsbeispiel 1:

Eine Polystyrolplatte wird für 5 Sekunden in eine 1%-ige Suspension von Aerosil R 8200 in Tetrahydrofuran getaucht. Nach dem Abtrocknen wird für einen 40 µl großen Tropfen ein Abrollwinkel gemäß Beispiel 1 von 30,0 ° bestimmt.

Es ist leicht zu erkennen, dass die Platte gemäß Beispiel 1 einen deutlich geringeren Abrollwinkel aufweist als die Platte aus dem Vergleichsbeispiel. Da der Abrollwinkel als ein Maß für die selbstreinigenden Eigenschaften herangezogen werden kann, ist damit auch ersichtlich, dass eine erfindungsgemäß behandelte Platte deutlich bessere selbstreinigende Eigenschaften aufweist als Platten, bei denen ein Lösemittel verwendet wurde, welches nicht zur Quellung des entsprechenden Polymeren geeignet ist.

Patentansprüche:

1. Formkörper mit Oberflächen aus Kunststoff, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweisen,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass die Erhebungen durch fest mit der Kunststoffoberfläche verbundene Partikel gebildet werden.
2. Formkörper nach Anspruch 1,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass die Erhebungen eine mittlere Höhe von 50 nm bis 25 µm und einen mittleren Abstand von 50 nm bis 25 µm aufweisen.
3. Formkörper nach Anspruch 1 oder 2,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass die Erhebungen eine mittlere Höhe von 50 nm bis 4 µm und/oder einen mittleren Abstand von 50 nm bis 4 µm aufweisen.
4. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass die Erhebungen ein Aspektverhältnis von 0,5 bis 20 aufweisen.
5. Formkörper nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die Erhebungen ein Aspektverhältnis von 1 bis 10 aufweisen.
6. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Erhebungen auf den inneren Oberflächen der Formkörper aufgebracht sind.
30
7. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Erhebungen auf der äußeren Oberfläche der Formkörper aufgebracht sind.

8. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

5 dass die Formkörper als Kunststoffoberfläche ein Material, ausgewählt aus Poly(trifluorethylen), Poly(vinylidenfluorid), Poly(chlortrifluorethylen), Poly(hexafluorpropylen), Poly(perfluorpropylenoxid), Poly(fluoralkylacrylat), Poly(fluoralkylmethacrylat), Poly(vinylperfluoralkylether) oder andere Polymere aus Perfluoralkoxyverbindungen, Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten), Polycarbonaten, 10 Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Alkenen, cyclischen Alkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten und Polynorbornen als Homo- oder Copolymer oder Gemische davon aufweisen.

15 9. Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikel eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen.

20 10. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Formkörper Partikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, aufweisen.

25 11. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Formkörper Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmigen Polymeren aufweisen.

30

12. Formkörper nach Anspruch 10 oder 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

13. Verfahren zur Herstellung von Formkörper mit Oberflächen, die ganz oder teilweise Erhebungen aufweisen,

dadurch gekennzeichnet,

dass eine Oberfläche der Formkörper, die von einem Quellmittel gequollen wird, mit diesem Quellmittel behandelt wird, wobei das Quellmittel Partikel ungelöst enthält, und nach dem Entfernen des Quellmittels und Trocknung, zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche der Formkörper fest verbunden werden.

14. Verfahren gemäß Anspruch 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikel in dem Quellmittel suspendiert sind.

15. Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Oberfläche, die von einem Quellmittel angelöst wird, Polymere auf der Basis von Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Alkenen, cyclischen Alkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten sowie deren Gemische oder Copolymere, aufweist.

16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 13 bis 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Quellmittel zumindest eine als Quellmittel für die entsprechende Oberfläche geeignete Verbindung aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder Mischungen davon eingesetzt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Quellmittel zumindest eine als Quellmittel für die entsprechende Oberfläche geeignete Verbindung ausgewählt aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Phenol, Kresol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Dioxolan, Tetrahydrofuran, Monoethylenglykolether, Diethylenglykolether, Triethylenglykolether, Polyethylenglykolether, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Butylacetat, Iso-Amylacetat, Ethylhexylacetat, Glykolester, Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolacton, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Nitrobenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chlorphenol, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Benzine, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, Tetralin, Terpene, Hexafluorisopropanol, Benzol, Toluol oder Xylol oder Mischungen davon eingesetzt wird.

18. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 17,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Quellmittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf die Oberfläche eine Temperatur von - 30 °C bis 150 °C, bevorzugt 15 bis 100 °C, aufweist.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 18,

dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm aufweisen, im Quellmittel enthalten sind.

20. Verfahren gemäß Anspruch 19,

dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 bis 30 µm aufweisen, im Quellmittel enthalten sind.

21. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 13 bis 20,

dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, im Quellmittel enthalten sind.

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 21,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
- 5 23. Verfahren gemäß Anspruch 22,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel durch eine Behandlung mit einer geeigneten Verbindung hydrophobe
Eigenschaften aufweisen.
- 10 24. Verfahren gemäß Anspruch 23,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel vor oder nach dem Verbinden mit der Oberfläche mit hydrophoben
Eigenschaften ausgestattet werden.
- 15 25. Gefäß mit einer Oberfläche aus Kunststoff, die selbstreinigende Eigenschaften und
Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, hergestellt nach einem Verfahren gemäß
einem der Ansprüche 13 bis 24.
- 20 26. Textilie mit einer Oberfläche aus Kunststoff, die selbstreinigende Eigenschaften und
Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, hergestellt nach einem Verfahren gemäß
einem der Ansprüche 13 bis 24.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C59/02 B29C71/00 C08J5/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C C08J B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
L, P, X	DE 101 18 349 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 17 October 2002 (2002-10-17) L: PRIORITÄT paragraph '0009! paragraph '0013! - paragraph '0014! paragraph '0016! - paragraph '0021! paragraph '0023! - paragraph '0024! paragraph '0030! & EP 1 249 468 A (CRAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION) 16 October 2002 (2002-10-16) ---	1-26
X	DE 199 44 169 A (GROS GEORG) 29 March 2001 (2001-03-29) claim 1; figure 3 --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 April 2003

Date of mailing of the international search report

11/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pierre, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00201

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15 February 1996 (1996-02-15) cited in the application page 3, line 19 - line 31; claims 1-4 ----	1-26
A	DE 100 13 311 A (INST MIKROTECHNIK MAINZ GMBH) 27 September 2001 (2001-09-27) claim 1; figure 1 ----	1-26
A	US 6 156 550 A (GLAD GUNNAR) 5 December 2000 (2000-12-05) column 1, line 16 - line 18 column 1, line 55 -column 2, line 7 ----	1-26
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1974-83716v XP002236929 & JP 49 040873 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 6 November 1974 (1974-11-06) abstract -----	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00201

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10118349	A	17-10-2002	DE 10118349 A1	17-10-2002
			EP 1249468 A2	16-10-2002
			JP 2002322299 A	08-11-2002
			US 2002150723 A1	17-10-2002
DE 19944169	A	29-03-2001	DE 19944169 A1	29-03-2001
			AU 7418300 A	17-04-2001
			WO 0119932 A2	22-03-2001
WO 9604123	A	15-02-1996	AT 174837 T	15-01-1999
			AU 3165595 A	04-03-1996
			CZ 9700245 A3	14-05-1997
			DE 59504640 D1	04-02-1999
			DK 772514 T3	23-08-1999
			WO 9604123 A1	15-02-1996
			EP 0772514 A1	14-05-1997
			ES 2128071 T3	01-05-1999
			HU 75807 A2	28-05-1997
			JP 10507695 T	28-07-1998
			PL 318260 A1	26-05-1997
DE 10013311	A	27-09-2001	DE 10013311 A1	27-09-2001
			WO 0168757 A1	20-09-2001
US 6156550	A	05-12-2000	DE 69325382 D1	22-07-1999
			DE 69325382 T2	13-01-2000
			EP 0667879 A1	23-08-1995
			JP 3357919 B2	16-12-2002
			JP 8503242 T	09-04-1996
			WO 9411421 A1	26-05-1994
JP 49040873	A	17-04-1974	JP 1061450 C	31-08-1981
			JP 55044451 B	12-11-1980

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00201

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B29C59/02 B29C71/00 C08J5/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B29C C08J B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
L, P, X	DE 101 18 349 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 17. Oktober 2002 (2002-10-17) L: PRIORITÄT Absatz '0009! Absatz '0013! - Absatz '0014! Absatz '0016! - Absatz '0021! Absatz '0023! - Absatz '0024! Absatz '0030! & EP 1 249 468 A (CRAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION) 16. Oktober 2002 (2002-10-16) ---	1-26
X	DE 199 44 169 A (GROS GEORG) 29. März 2001 (2001-03-29) Anspruch 1; Abbildung 3 --- -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. April 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pierre, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00201

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15. Februar 1996 (1996-02-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 19 - Zeile 31; Ansprüche 1-4 ----	1-26
A	DE 100 13 311 A (INST MIKROTECHNIK MAINZ GMBH) 27. September 2001 (2001-09-27) Anspruch 1; Abbildung 1 ----	1-26
A	US 6 156 550 A (GLAD GUNNAR) 5. Dezember 2000 (2000-12-05) Spalte 1, Zeile 16 - Zeile 18 Spalte 1, Zeile 55 -Spalte 2, Zeile 7 ----	1-26
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1974-83716v XP002236929 & JP 49 040873 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 6. November 1974 (1974-11-06) Zusammenfassung -----	1-26

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00201

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10118349	A	17-10-2002	DE	10118349 A1	17-10-2002
			EP	1249468 A2	16-10-2002
			JP	2002322299 A	08-11-2002
			US	2002150723 A1	17-10-2002
DE 19944169	A	29-03-2001	DE	19944169 A1	29-03-2001
			AU	7418300 A	17-04-2001
			WO	0119932 A2	22-03-2001
WO 9604123	A	15-02-1996	AT	174837 T	15-01-1999
			AU	3165595 A	04-03-1996
			CZ	9700245 A3	14-05-1997
			DE	59504640 D1	04-02-1999
			DK	772514 T3	23-08-1999
			WO	9604123 A1	15-02-1996
			EP	0772514 A1	14-05-1997
			ES	2128071 T3	01-05-1999
			HU	75807 A2	28-05-1997
			JP	10507695 T	28-07-1998
			PL	318260 A1	26-05-1997
DE 10013311	A	27-09-2001	DE	10013311 A1	27-09-2001
			WO	0168757 A1	20-09-2001
US 6156550	A	05-12-2000	DE	69325382 D1	22-07-1999
			DE	69325382 T2	13-01-2000
			EP	0667879 A1	23-08-1995
			JP	3357919 B2	16-12-2002
			JP	8503242 T	09-04-1996
JP 49040873	A	17-04-1974	WO	9411421 A1	26-05-1994
			JP	1061450 C	31-08-1981
			JP	55044451 B	12-11-1980